# ⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

平2-204407

@Int. Cl. 5 A 61 K 7/06 識別配号

庁内整理番号

43公開 平成2年(1990)8月14日

8314-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

60発明の名称 毛髪化粧料組成物

> 頭 平1-25198 ②特

顧 平1(1989)2月2日 22出

神奈川県茅ケ崎市高田3丁目10番12号 淕 木 明 の発 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

鐘紡株式会社 の出 顔

1. 発明の名称

毛髪化粧料組成物

- 2.特許請求の範囲
  - (1) トランスグルタミナーゼと水溶性多価アル コールを含有してなる毛髪化粧料組成物。
- \_ (2) 更に、カルシウム塩を含有してなる請求項 1 記載の毛髪化粧料組成物。
- 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、トランスグルタミナーゼと水溶性多 価アルコールを含有してなる損傷した毛髪の表面 の改質効果に優れた効果を発揮する毛髪化粧料組 成物に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕 毛髪に関する関心が向上し、ドライヤーの使用 頻度が増加し、低年齢からのコールドパーマなど の処理を繰り返すことにより毛髪表面が損傷する 機会が増加している。また、若年齢層を中心とし て清潔感への指向の高まりにより近年洗髪回数の

増加があり洗髪行為によっても、毛髪が損傷し易 くなっている。このような毛髪の損傷は、具体的 には毛表皮の剝離、脱落現象が認められ、更に毛 整内部の毛鷺質の成分の露出と溶出が生じる。こ のような毛髪は、表面上と内部の水分合有量が減 少し、妻面の滑らかさが失われることにより髪の パサッキ感が増加し感触が悪化する。また、枝毛 の増加も出現する。更に、外観上は光沢がなくな り、美しさを損ねる原因となっている。 このよ うな毛髪の問題点を解決する方法として通常カチ オン界面活性剤や、蛋白加水分解ペプチドをリン スなどに配合し、毛髪の表面の改質と内部の水分 量を増加させる試みが多くなされているが、何れ の成分も損傷した毛髪を根本から改善する効果を 発揮するには至らず、美しく滑らかな毛髪を得る ことは難しいのが現状である。

また、皮膚角質層の構築等に関与するトランス グルタミナーゼにより改良した蛋白質を応用した 化粧料 (特開昭 6 1 - 1 7 2 8 0 7 ) も提案され ているが、本質的な損傷毛の改善にまでは至らな

かった。

本発明は、損傷した毛髪の表面の改質効果に優れた毛髪化粧料組成物を提供することを目的としている。

### (課題を解決するための手段)

本発明は、トランスグルタミナーゼと水溶性多

TCaseは、主に毛髪最外層に存在する遊離のグルタミン残茎とリジン残茎との反応を触媒し、
εー(rーグルタミル)リジン結合からなる架機を形成することにより、表面構造を緻密化し、損傷毛の改善、水分保持機能の亢進、毛髪の保質性の改善を行い、更に毛髪に光沢性、柔軟性、弾力性を与える損傷毛髪改善効果を発揮する。

本発明に用いるTGaseは、モルモット、ラット、ブタ、ウシ、ヒツジなどの哺乳動物の肝臓・血清・血小板、毛囊、表皮などから既知の方法により抽出・特製し使用できる。また、微生物由来のものも使用できる。

上記TGaseとともに本発明に用いる水溶性 多価アルコールは、上記TGaseの水溶液中での経日的劣化を抑制する働きをするもので、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1、3ープチレングリコール、ジブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、シューク

値アルコールを含有してなる毛髪化粧料組成物である。また、更にカルシウム塩を含有してなる毛 髪化粧料組成物である。

本発明に用いるトランスグルタミナーゼ(EC 2.3.2.13. 以下TGaseと略す) は、タンパク 質修飾酵素の一つであり、タンパク質、ペプチド 中のグルタミン残益のトーカルポキシルアミド塩 と、リジン残基のヒーアミノ基との間の反応を触 媒し、モー(ェーグルタミル)リジン結合を介す る架橋形成反応を触媒する。TGaseは、動物 の賠組織、血液細胞に存在するが、特に血液由来 のフィブリン蛋白質の凝固反応や表皮細胞、毛髪 の角化反応に関与する。中でも表皮の角化に際し ては、TGaseは必須の因子であり、角質細胞 膜の形成を行い、非常に強固な皮膚の最外層を構 築する。TGaseは、インビボにおける表皮由 来の蛋白質の架橋反応も触媒することも分かって いる。更に、TGaseは2価のカルシウムイオ ンやライソゾーム系の酵素であるカテプシンDに より活性化することも知られている。

ロース. フラクトース. キシリトール. ソルビトール, スレイトール, エリスリトールなどのが挙げられる。これらは単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

更に、TGaseの活性を増強するためにはカルシウム塩を同時に使用することが好ましい。 例えば、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、乳酸カルシウムを使用すると活性の増強は著しい。

また、従来から酵素の安定化に使用されている。デキストリン、サイクロデキストリン、デンメチルセルロース。ヒドロキシメチルセルロース。ヒドロキシメチル・カルボキシメチルピロリドン、ポリピニルピロリドン、アラビアコール、ベクチン、マンナン、アラーゲン、アルギン酸塩、キサンク・ゼラチン、コラーゲン、アルギン酸塩、キサングム等の水溶性高分子をTGaseと組取りた場合、更に安した場合に関係した場合、更にないては、サイフに使用されている。

定性が向上する。

更に、TGaseをポリアルキレングリコールやデキストラン硫酸等に既知の方法により固定化するか、特開昭59-23754号公報に記載の如く絹フィブロイン蛋白質により包括するなどの方法により、安定化することも可能である。

本発明の毛髪化粧料組成物は、上記TGaseと水溶性多価アルコールとを、通常の方法によりヘアーローション、ヘアーリンス、ヘアートリートメントクリーム基剤に配合することにより製造することができる。また、上記組成物には、必要に応じて着色剤、防腐剤、酸化防止剤などの添加物を適宜配合することができる。

本発明の毛髪化粧料組成物において、TGaseの配合量は、0.00001 重量%(以下w t %と略す)から 0.1 w t %となるように設定することが好適である。即ち、0.00001 w t %未満では酵素の働きが充分でなく、0.1 w t %を超えてもその増加分に見合った効果の向上はない。

また、水溶性多価アルコールの配合量は、TG

乾した。この毛束から任意に毛髪20本を選びだし、その表面形態を走査型電子顕微鏡により観察した。毛衷皮の剝離状態を次の判定基準により判定し、

20本の平均値から平滑効果を評価した。

平滑効果の判定基準

評価点5:剝離なし

4: 剝離極く軽度

3:剝離軽度

2: 剝離中等度

1: 乾燥顕著

### (光沢効果試験)

前述の試験と同様の方法により得た毛東10本について、スペクトロゴニオフォトメーター(村上色彩技術研究所製)を用いて入射角を60°に設定し、受光角を変化させた時の最大反射量(m V)を測定した。試料により処理した毛東の最大反射量の、無処理の毛束の最大反射量の相対値(%)を10本の毛束について求め、その平均

aseの50~5000倍(重量基準)となるような設定することが好適である。50倍よりも少ないと毛髪化粧料組成物の経日安定性が低下して変色や変臭を生起しやすくなり、5000倍を超えると毛髪化粧料組成物の感触がべたついて好ましくないからである。

更に、本発明の毛髪化粧料組成物に使用するカルシウム塩は、組成物中に 0.001~0.5 w ι %配合することが好適である。

## (実施例)

次に、この発明を実施例にもとづいて説明する。 尚、実施例に示す平滑効果試験、光沢効果試験、 実用試験、経日安定性試験は次のようにして行っ た。

#### (平滑効果試験)

市販の毛束(2g)をシャンプーにより洗浄した後、ソックスレー抽出器を用いてアセトンにより2時間還流抽出して脱脂した。各毛束は、実施例、比較例の組成物の5%溶液200㎡に室温で1時間浸渍し、水道水ですすいだ後、室内にて風

値から光沢効果を調べた。

#### (実用試験)

専門の女子パネラー20人により実用試験を行ない効果の比較を行った。実施例及び比較例のヘアーローション、ヘアーリンス、ヘアートリートメントクリームを1ヶ月間通常の方法で使用した後、毛髪の平滑性、湿潤性、弾力性、柔軟性についてアンケートを取った。試験の結果は、試験的に比較して各評価項目が改善されたと回答した人数で表示した。

## (経日安定性試験)

試料を密封、遮光の条件下、45℃の恒温槽に3ヶ月間放置した後、酵素の経日安定性に関し、実施例、比較例の色と匂いの変化の有無から評価した。

## 実施例 1

J. Connellanらの方法(ジャーナル ・オブ・バイオロジカルケミストリー、246巻、 1093頁、1971年)及び特開昭59-17 5 8 8 4 に記載される方法に従い、モルモット肝臓よりTGaseを調製した。モルモットの新鮮な肝臓 5 0 0 g に 0 . 2 5 Mシェークローズ溶液 1. 5 l を加えてポリトロン(キネマチカ社製)によりホモジネートを調製し、遠心分離により上液中からTGaseの粗分陋を得た。この分画を D E A E セルロースカラムクロマトグラフィー (2 m M E D T A、 5 m M トリス塩酸 級 衝液 p H 7 . 5 ) 及び 1 0 % アガロースゲルカラムクロマトグラフィー (B i o g e i 、 0 . 5 M ) により、精製を行った。 最終的に限外濾過と凍結乾燥によりTCaseを得た。

上記の方法により得たTCaseを用い、下記の原料組成でヘアートニックを調製した。即ち、①~④成分と、⑤~⑤成分を別の容器に入れ、均一に溶解した後、両成分を各々80℃に加熱溶解したものを混合した。次いで撹拌しつつ40℃まで冷却して、①成分に溶解した⑩成分を添加し、均一に混合した。

## 組成 配合量wt%

で冷却して、 ②成分に溶解した ①成分を添加混合 し、ヘアートリートメントクリームを調製した。

組成 配合量wt%
① 流動パラフィン 3 0.0
②ステアリン酸 5.0
③セタノール 5.0
④ソルビタンモノオレート 3.0
⑤ ポリオキ シエチ レンソル
ピタンモノオレート 3.0
⑥イソプロピルメチルフェノール 0.1
のメチルパラベン 0.2
⑧ジプロピレングリコール 5.0
③トリス塩酸級街液
( p H 7. 6 、 0. 5 M ) 5. 0
動酢酸カルシウム 0.05
① T C a s e 0. 0 0 0 1
②幇製水 総量を100%とする残損

## 実施例3

実施例Iと同様にして得たTGaseを用い、

のオリープは	I	5. 0
②イソプロヒ	ルミリステート	5. 0
③イソプロヒ	"ルメチルフェノール	0. 0 5
④ポリオキシ	・エチレン	
ノニルフ	ェニルエーテル	0. 5
⑤メチルパラ	ベン	0. 1
® エタノール	. 6	0. 0
のグリセリン	1	0. 0
®トリス塩酸	! <b>提</b> 街液	٠
(р Н 7.	6 . 0. 5 M )	5. 0
⑨塩化カルシ	ウム	0. 1
ODT Gase		0. 0 1
OD 特製水	紀景を100%とする	短音

#### 実施例2

実施例 1 と同様にして得たTGaseを用い、下記の原料組成でヘアークリームを得た。即ち、①~®成分と、⑦~®成分を別の容器に入れ、均一に溶解した後、両成分を各々80℃に加熱溶解したものを混合した。次いで撹拌しつつ40℃ま

実施例2の組成の中で®成分と®成分を下記に変 更する以外は同様の組成にしてヘアートリートメ ントクリームを調製した。

组成	配合量wt%
❸1.3-ブチレングリコール	1 0. 0
OT Case	0. 1

## 実施例 4

実施例1と同様にして得たTGaseを用い、下記の原料組成にしてこれらの成分を均一に混合することによりヘアーリンスを得た。即ち、①から⑤の各成分を各々80℃に加熱した後、均一に混合し、40℃に冷却した後、①成分にに溶解した⑥成分を添加し均一に混合した。

组成	配合量wt%
①セチルトリメチル	
アンモニウムクロライ	F 1. 5
②ステアリルアルコール	0. 6
③ベヘニルアルコール	0. 9
④プロピレングリコール	5. 0

⑤トリス塩酸緩衝液

(pH7.6, 0.5 M)

5. 0

®TGase

0. 1

⑦精製水 総量を100%とする残量

## 実施例 5

実施例 1 と同様の方法により得たTGaseを用い、下記の原料組成でヘアートニックを調製した。即ち、①~④及び⑥成分を均一に溶解した後、⑤成分を添加して、均一に混合した。

組成	配合量wt%
<b>①</b> エタノール	2 0. 0
②グリセリン	1 0. 0
③トリス塩酸緩衝液	
( p H 7. 6 、 0. 5 M )	5. 0
④塩化カルシウム	0. 1
⑤TGase	0. 0 5
<b>● 休 朝 小                                 </b>	1 94 とせる磁帯

実施例1と同様にして得たTCaseを用い、 実施例1の原料組成での成分のグリセリンを除く 以外は全く同様にしてヘアーローションを得た。

### 比較例 2

実施例1の原料組成で®成分のTGaseを除く以外は全く同様にしてへアーローションを得た。

上記のようにして得られた5種類の実施例及び

2 種類の比較例について、前配の手順に従って各 試験を行い評価した。その結果を第 1 表に示した。 この表からも判るように、実施例はいずれも水 溶性多価アルコールを欠いた比較例 1 、 T G a s e を欠いた比較例 2 よりも損傷した毛髪の表面改質 効果に優れた効果を示した。また、比較例 1 で間 題となる経日安定性も、実施例では全く問題がな



### 比較例1

第 1 表

	<del></del>							
			実	施	<i>6</i> 4		此	胶例
		1	2	3	4	5	1	2
平滑効果試験		4.4	4.5	4.8	4. 1	4.0	1.8	1.7
Hi	尺効果試験	2 2 6	238	194	195	208	113	9 5
実用試験	平滑性	19	19	18	1 6	17	8	3
	湿潤性	18	18	18	1 5	16	6	8
	弹力性	1 9	19	18	16	16	5	6
	柔軟性	18	18	1 9	15	15	5	3
経定日性安	i i	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	やや着色	変化なし
	切い	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	やや異臭	変化なし

(発明の効果)

以上に述べたように、本発明の毛髪化粧料組成物は、TGase及び水溶性多価アルコールとが合有されているため、これを用いると、損傷した毛髪の表面改質効果に優れた効果を発揮する。しかも、この組成物は、色や匂いが経日的に変化することがなく、長期間安心して使用することができるという利点を有する。

特許出願人 维紡株式会社